

**Procédé de préparation de polyisocyanates présentant une structure de carbamylbiuret.** (Invention : Erwin WINDEMUTH, Kuno WAGNER, Otto BAYER et Hans-Joachim HENNIG.)

Société dite : FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT résidant en République Fédérale d'Allemagne.



**Demandé le 22 novembre 1963, à 16<sup>h</sup> 58<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 7 septembre 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 42 de 1964.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 29 novembre 1962, sous le n° F 38.417, au nom de la demanderesse.)

Les polyisocyanates contenant plus de deux groupes NCO par molécule ont pris une grande importance dans la fabrication de matières synthétiques homogènes et poreuses, mais en particulier de peintures, stratifiés et adhésifs. Leur utilisation avec des composés polyhydroxylés comme réactifs complémentaires aboutit toujours à des produits réticulés qui sont très appréciés par exemple à cause de leur solubilité dans les solvants organiques et de leur stabilité de forme à température élevée. Le degré de réticulation est proportionnel à la fonctionnalité des constituants.

Les polyisocyanates qui ont pris le plus d'importance du point de vue technique et économique sont les produits donnés par la réaction de tri-alcools et polyalcools plus élevés — notamment du triméthylolpropane ou du glycérol sur un excès de diisocyanates, en particulier à raison d'une mole de diisocyanate par groupe hydroxyle de l'alcool.

On connaît aussi des polyisocyanates à structure de biuret. On les prépare principalement à partir de l'eau et d'un diisocyanate, dans des conditions déterminées, et ils contiennent également plusieurs groupes NCO, mais leur molécule contient des groupements biuret au lieu des groupes uréthane des produits d'addition cités plus haut.

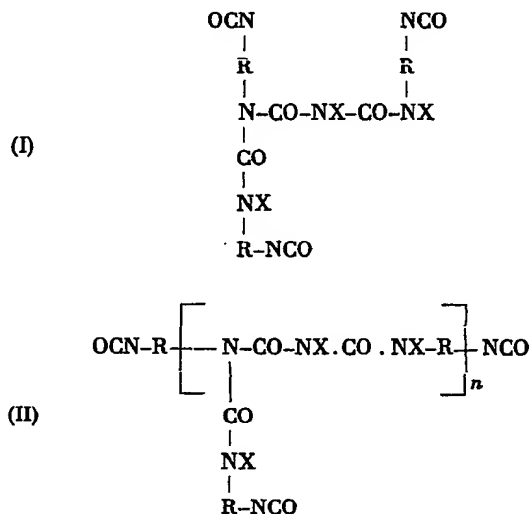
L'invention a pour objet un procédé de préparation de polyisocyanates contenant plus de deux groupes NCO par molécule, présentant une structure de carbamylbiuret, et qui peuvent être essentiellement représentés par les deux formules générales suivantes :

(Voir formule, colonne ci-contre)

dans lesquelles R désigne des radicaux hydro-

64 2191 0 73 612 3 ◆

Prix du fascicule : 2 francs



carbures divalents semblables ou différents qui peuvent être substitués ou encore contenir des hétéroatomes, ces radicaux R provenant des diisocyanates  $\text{R}-(\text{NCO})_2$  introduits comme matière première;  $n$  est un nombre entier de 1 à 4, et X est un atome d'hydrogène ou un autre groupement  $-\text{CO.NX}-\text{R}-\text{NCO}$ . Dans la deuxième formule, si  $n$  est plus grand que 1, il est possible que le groupement latéral  $-\text{CO.NX}-\text{R}-\text{NCO}$  soit contenu seulement dans un des  $n$  chaînons entre crochets.

Le procédé nouveau de préparation de polyisocyanates à structure de carbamylbiuret est caractérisé par le fait que l'on fait réagir au moins 1,5 mole d'un diisocyanate sur 1 mole d'ammoniac, à température élevée au moins vers la fin de la réaction.

Comme diisocyanates qui peuvent servir de ma-

tière première, seuls ou en mélange, on citera par exemple ceux dont les groupes NCO présentent la même réactivité, par exemple les diisocyanates de tétraméthylène, d'hexaméthylène, de décaméthylène, de cyclohexylène-1,4, le 4,4'-diisocyanato-dicyclohexylméthane, les diisocyanates de m-xylylène, de p-xylylène, de m-phénylène, de p-phénylène, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane, le 4,4'-diisocyanatodiphényl-diméthylméthane, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-diméthoxy-diphénylméthane. Avec ces diisocyanates, on peut former des polyisocyanates présentant les groupements carbamyle ci-dessus, tandis qu'avec les diisocyanates dont les groupes NCO ont une réactivité différente, par exemple les diisocyanates de 1-méthylphénylène-2,4, de 1-méthylphénylène-2,6, de 1-chlorophénylène-2,4, le 4,4'-diisocyanato-3-méthyl-diphénylméthane, les diisocyanates de 1-méthylcyclohexylène-2,4 et de 1-méthylcyclohexylène-2,6, on obtient principalement des polyisocyanates à structure de carbamylbiuret de la première formule dans lesquels le nombre de groupes NCO par molécule du produit final est égal au nombre de moles de diisocyanate introduit par mole d'ammoniac.

Les produits se distinguent donc simplement par leur poids moléculaire, tandis qu'au point de vue de leur teneur en NCO, ils ne présentent pas de différences notables. Dans le cas idéal, s'il y a une très grande différence dans la réactivité des groupes isocyanates de la matière première, cette teneur correspond à peu près à la moitié de celle de la matière première.

L'obtention d'une forme ou de l'autre est déterminée non seulement par la structure du diisocyanate, mais encore par les conditions de réaction appliquées. A basse température et avec des diisocyanates dont les groupes NCO sont équivalents, on obtient tout d'abord principalement des polyisocyanates à structure de biuret qui peuvent aussi contenir plusieurs groupes biuret, auxquels de nouvelles quantités de diisocyanate s'additionnent, à température élevée, pour donner des polyisocyanates à structure de carbamylbiuret.

Les monoisocyanates, par exemple les isocyanates de phényle, de benzyle ou de butyle, ou les polyisocyanates contenant plus de deux groupes NCO, peuvent être utilisés conjointement en petites quantités.

Suivant l'invention, on fait réagir au moins 1,5 mole et de préférence 3-4 moles de diisocyanate sur 1 mol d'ammoniac, et on obtient comme stades intermédiaires un isocyanate à groupes urée et un isocyanate à groupes biuret. Au lieu d'ammoniac libre, en particulier gazeux, on peut aussi utiliser des composés qui libèrent de l'ammoniac, par exemple le carbonate d'ammonium, le bicarbonate d'ammonium, l'acide carbamique, la formamide ou le trichloracétate d'ammonium. La

quantité de ces corps que l'on utilise est calculée d'après la quantité d'ammoniac pouvant être libérée.

Pour la conduite du procédé, on prend du diisocyanate et on introduit dans celui-ci l'ammoniac en quantité désirée, cette quantité pouvant être facilement déterminée en fonction du poids; dans des cas spéciaux et dans des conditions de température appropriées, on peut aussi la calculer en déterminant de façon continue la teneur en NCO du mélange. Il se produit tout d'abord le plus souvent un dégagement de chaleur que l'on peut régler soit par la vitesse du courant d'ammoniac que l'on mélange avantageusement à un gaz inerte comme l'azote, soit par refroidissement.

On ne peut pas indiquer, pour la pratique de la réaction, une température qui convienne à tous les diisocyanates, car elle dépend de la nature du diisocyanate utilisé. Elle est généralement de 50-200 °C environ. Au moins vers la fin de la réaction, il faut adopter une température accrue. Ainsi par exemple, dans la réaction du diisocyanate de tolylène-2,4, sur l'ammoniac, une température de 80-120 °C est apparue avantageuse. Toutefois, on peut dire de façon générale que l'intervalle de température indiqué n'est pas déterminant. On obtient aussi les produits à des températures plus basses ou plus élevées. Vers la fin de la réaction suivant l'invention, il est à conseiller d'appliquer une température plus élevée, par exemple de 120-180 °C.

On peut conduire la réaction en présence ou en l'absence de solvants, mais ceux-ci ne peuvent pas contenir d'atomes d'hydrogène qui réagissent sur les groupes NCO. On peut utiliser par exemple les esters acétates, les cétones, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'acétate de 2-méthoxyéthyle, les hydrocarbures aliphatiques chlorés, hydroaromatiques ou aromatiques.

Si l'on travaille avec un grand excès de diisocyanate comme matière première, cet excès peut servir de solvants des produits, ce qui est apparu particulièrement recommandable.

On peut utiliser des catalyseurs. Il ont pour effet d'abréger la réaction, en particulier vers la fin quand le stade des diisocyanates à structure de biuret est franchi. Les amines tertiaires ou les composés à réaction alcaline comme les alcoolates alcalins ou hydroxydes alcalins ne conviennent pas, car ils agissent dans le sens d'une polymérisation avec constitution de noyaux isocyanurate. Par contre, on peut utiliser des composés de métaux lourds solubles dans les solvants organiques, par exemple le dilaurate de dibutylétain et l'acétyl-acétionate de fer.

Suivant une forme de réalisation particulière du procédé, on peut commencer, en un premier stade, par faire réagir 1 mole de diisocyanate et 1 mole d'ammoniac en dessous de la température ambiante, ou à la température ambiante ou à température

plus élevée, et ensuite, avec ou sans isolement du produit réactionnel formé, faire réagir celui-ci sur au moins 2 moles de diisocyanate à température plus élevée. Ce produit réactionnel ou encore produit intermédiaire semble répondre à la formule générale  $\text{OCN}-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ , dans laquelle R répond à la définition déjà donnée. Naturellement, dans le procédé suivant l'invention, on peut aussi partir de ces intermédiaires isolés. Dans cette forme de réalisation aussi, il est parfaitement possible qu'il y ait déjà au premier stade plus de 1 mole de diisocyanate, mais alors, il faut travailler à la température ambiante, ou mieux encore en dessous de celle-ci, afin qu'il ne réagisse pas plus de 1 mole de diisocyanate et que le reste du diisocyanate réagisse seulement au deuxième stade du procédé, à température plus élevée, sur le produit intermédiaire, en formant le polyisocyanate à structure de carbamylbiuret.

Suivant une autre forme de réalisation du procédé suivant l'invention, en un premier stade on fait réagir  $m$  moles de diisocyanate ( $m = 2$  à  $5$ ) sur  $m - 1$  moles d'ammoniac, en dessous de la température ambiante ou à la température ambiante ou au-dessus de celle-ci, et ensuite, avec ou sans isolement du produit réactionnel, on fait encore réagir celui-ci sur au moins 1 mole de diisocyanate, à température élevée. Ici, le produit réactionnel intermédiaire dont peut partir à nouveau le procédé suivant l'invention semble répondre à la formule générale  $\text{OCN}-\text{R}-[\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}]_n-\text{NCO}$ , dans laquelle R et  $n$  répondent à nouveau à la définition donnée plus haut. Ici encore, il peut déjà y avoir dès le premier stade un excès de diisocyanate, et dans ce cas, on peut à nouveau travailler à la température ambiante ou en dessous de celle-ci, afin de ne pas laisser réagir plus de  $m$  moles de diisocyanate sur  $m - 1$  moles d'ammoniac.

Suivant une autre forme de réalisation du procédé de l'invention, en un premier stade, on peut faire réagir 1 mole de diisocyanate sur 2 moles d'ammoniac, à la température ambiante ou en dessous ou au-dessus de celle-ci, pour obtenir une oméga, oméga'-diurée, puis, avec ou sans isolement, faire réagir encore celle-ci sur au moins 3 moles de diisocyanate à température plus élevée. Ici encore, le procédé suivant l'invention peut partir directement des oméga, oméga'-diurées formées préalablement.

Dans toutes les formes de réalisation, on peut introduire au deuxième stade un plus grand excès de diisocyanate, par exemple un excès de 5 fois et plus, qui sert alors en même temps de solvant des polyisocyanates à structure de carbamylbiuret.

Pour le premier stade de ces trois formes de réalisation particulières, des températures comprises entre 0 et  $-10^\circ\text{C}$  sont à conseiller.

On peut aussi faire agir l'ammoniac en même temps que de l'eau sur le diisocyanate, et dans ce procédé, on obtient essentiellement des mélanges des produits suivant l'invention, à savoir des polyisocyanates à structure de carbamylbiuret et des polyisocyanates à structure de biuret, comme ceux qui sont décrits dans le brevet allemand n° 1.101.394 du 24 avril 1958. La viscosité accrue peut être désirable pour certaines applications.

Les produits du procédé sont des résines solides ou bien des liquides visqueux. Les diisocyanates aromatiques aboutissent le plus souvent à des résines cassantes, tandis que les diisocyanates aliphatiques donnent des liquides plus ou moins visqueux. Pour éliminer les faibles protortions de diisocyanates monomères inaltérés que contiennent les produits et qui pourraient être gênants par leur action physiologique dans la transformation des polyisocyanates, par exemple dans la fabrication de peintures, on peut les extraire par des solvants qui ne dissolvent pas les produits de l'invention mais dissolvent les diisocyanates monomères. On atteint le même but en traitant les produits de l'invention sous pression réduite dans des évaporateurs à couche mince.

Les produits de l'invention se distinguent par une excellente solubilité dans les solvants organiques du type déjà cité. Ils sont bien compatibles aussi avec les composés polyhydroxylés habituellement utilisés comme constituants complémentaires, par exemple les polyesters, polyéthers, polythioéthers ou polyacétals. Ils conviennent bien à la fabrication de revêtements, de produits en feuilles, d'adhésifs, de matières synthétiques homogènes ou poreuses, élastiques ou rigides. Particulièrement dans le domaine des mousses, ils peuvent servir avantageusement et on peut utiliser directement leurs solutions dans des diisocyanates monomères. Il importe peu que l'on utilise tel ou tel procédé de moussage connu, que l'on utilise par exemple comme porogène l'eau ou des hydrocarbures halogénés saturés ou non à bas point d'ébullition.

Pour beaucoup d'applications, par exemple pour les vernis-émaux, on peut aussi par exemple utiliser les produits sous la forme de produits d'addition qu'ils forment avec des phénols, des esters malonates, la diphénylamine et le caprolactame, et qui sont propres à libérer l'isocyanate.

*Exemple 1.* — Après avoir remplacé l'oxygène atmosphérique par de l'azote, on chauffe 1 008 g (6 moles) de diisocyanate d'hexaméthylène à  $120^\circ\text{C}$  puis, en l'espace de 15 minutes, on fait arriver 17 g (1 mole) de gaz ammoniac. En utilisant un réacteur allongé et en agitant énergiquement — par exemple avec un mélangeur à vibration — on arrive à ce que le gaz ammoniac soit finement divisé et soit complètement absorbé avant d'atteindre la surface du liquide, de sorte qu'il ne se sépare pas de

polyurée sur les parois de la chambre à gaz. La teneur du mélange réactionnel en isocyanate est de 43 % après l'absorption d'ammoniac, elle est de 36,8 % quand on a encore chauffé à 120 °C pendant 3 heures, et elle correspond alors à la teneur d'une solution de carbamylbiuret tiré de 3 moles de diisocyanate d'hexaméthylène et 1 mol d'ammoniac dans 3 moles de diisocyanate d'hexaméthylène. Après refroidissement à la température ambiante, on obtient un produit fluide, liquide et incolore, qui a une viscosité de 49,8 cPo à 25 °C.

En extrayant à plusieurs reprises le mélange réactionnel par l'hexane-n à la température ambiante, on arrive à séparer presque complètement le diisocyanate d'hexaméthylène. Après avoir débarrassé le résidu des petites quantités d'hexane-n en chauffant à 50 °C sous un vide de trompe à eau, on obtient un polyisocyanate à structure de carbamylbiuret qui présente une teneur en isocyanate de 26,0 % et une viscosité de 991 cPo à 25 °C.

*Exemple 2.* — Si par contre, dans le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 504 g de diisocyanate d'hexaméthylène sur 17 g d'ammoniac gazeux, ce qui correspond à un rapport molaire de 3 : 1, et si l'on chauffe le produit réactionnel jusqu'à ce que la teneur en isocyanate soit de 24,2 %, on obtient un polyisocyanate très visqueux à structure de carbamylbiuret.

*Exemple 3.* — De la façon décrite à l'exemple 1, dans 701 g de diisocyanate de cyclohexylène-1,4, à 154 °C, on introduit en 25 minutes 14 g de gaz ammoniac, soit un rapport molaire de 5,13 : 1. La teneur en isocyanate juste après la fin de l'introduction d'ammoniac est de 41,4 %; après plusieurs heures de chauffage à 135 °C, elle est de 34,9 %. Le mélange de polyisocyanate à structure de carbamylbiuret et de diisocyanate de cyclohexylène est à la température ambiante un produit semi-cristallin et cireux, de couleur brun-jaune.

*Exemple 4.* — Comme dans l'exemple 3, on fait réagir à 140 °C du diisocyanate de cyclohexylène-1,4 et de l'ammoniac en un rapport molaire de 9,14 : 1, et on chauffe environ 1 heure de plus à la même température jusqu'à ce que la teneur en isocyanate soit de 40 %, ce qui correspond à une solution d'un polyisocyanate à structure de carbamylbiuret dans le diisocyanate de cyclohexylène-1,4.

*Exemple 5.* — De la façon décrite à l'exemple 1, on fait réagir 505 g de 4,4'-diisocyanato-dicyclohexylméthane et 5,28 g de gaz ammoniac (rapport molaire 6 : 1) à 170 °C. Après la fin de l'introduction d'ammoniac, la teneur en isocyanate est de 24,2 %; après 1/2 heure de chauffage à 170 °C, elle est de 22,2 %. On obtient un produit jaune clair, légèrement trouble, très visqueux à la température ambiante.

*Exemple 6.* — Après avoir remplacé l'oxygène de l'air par de l'azote sec, on chauffe 504 g

(3 moles) de diisocyanate d'hexaméthylène à 150 °C et ensuite, on ajoute goutte à goutte 22,5 g (0,5 mole) de formamide anhydre en l'espace d'environ 1 heure, en agitant vigoureusement. Aussitôt que la séparation d'oxyde de carbone commence, on modère la température à 135 °C et on continue de chauffer jusqu'à ce que 14 g (0,5 mole) d'oxyde de carbone se soit échappé. On obtient un liquide limpide, jaune-clair, présentant une teneur en isocyanate de 29,5 % et une viscosité de 676 cPo à 25 °C.

*Exemple 7.* — Dans 1 044 parties en poids de diisocyanate de tolylène-2,4, on introduit en agitant intensément, à 80-90 °C, en l'espace de 2 1/2 h, 17 parties en poids d'ammoniac mélangé à de l'azote comme gaz porteur. Le tuyau d'introduction va jusqu'au fond du récipient agitateur pour assurer un temps de séjour aussi long que possible de l'ammoniac amené dans le diisocyanate de tolylène-2,4. La teneur en NCO immédiatement après l'addition d'ammoniac est de 39,5 %, ce qui correspond à une solution de 1 mole de diisocyanate de biuret formé à partir de 2 moles de diisocyanate de tolylène-2,4 et 1 mole d'ammoniac, dans 4 moles de diisocyanate de tolylène-2,4. On chauffe le mélange réactionnel 14 heures à 120 °C sous azote comme gaz protecteur et on mesure une diminution constante de la teneur en NCO jusqu'à une teneur finale de 26,8 %.

On introduit alors le mélange réactionnel visqueux dans des récipients en tôle et on le chauffe encore 15 et 66 heures à 120 °C. Après le refroidissement, on obtient dans les deux cas des polyisocyanates fragiles jaune d'or à structure de carbamylbiuret (teneur en NCO respectivement 25,2 % et 24,7 %). Les résines se dissolvent très facilement dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane et le chlorure de méthylène; elles sont insolubles dans les hydrocarbures aliphatiques. Des solutions à 50 % des polyisocyanates dans l'acétate d'éthyle ont une viscosité respective de 15,6 et de 21,3 cPo à 25 °C.

On peut éliminer les faibles proportions de diisocyanate de tolylène-2,4 présentes dans les polyisocyanates en extrayant les résines pulvérulentes par l'hexane-n.

*Exemple 8.* — A un mélange de 650 parties en poids de diisocyanate de tolylène-2,4 et 350 parties en poids de diisocyanate de tolylène-2,6, on ajoute à 120 °C, en l'espace de 3 heures, 20 parties en poids d'ammoniac mélangé à de l'azote, tout en mélangeant vigoureusement les réactifs. La teneur en NCO immédiatement après l'addition de l'ammoniac est de 33,8 %. Quand on continue de chauffer à la même température, on observe une diminution constante de la teneur en NCO, qui atteint au bout de 8 heures une valeur de 24,5 %. Quand la teneur en NCO est de 29,6 %, on peut observer

dans le mélange un léger trouble qui disparaît à peu près dans la suite de la réaction.

On mélange 71 parties en poids d'une solution à 50 % du polyisocyanate à structure de carbamylbiuret dans l'acétate d'éthyle (teneur en NCO de la solution 12,2 %) avec 100 parties en poids d'une solution à 50 %, dans l'acétate de 2-méthoxyéthyle, d'un polyester ramifié obtenu à partir du triméthylolpropane, du butanediol-1,3 et de l'acide adipique, la teneur en OH de la solution étant de 3,5 %. Quand on applique cette mixture en couche mince sur un subjectile, on obtient après un temps de repos de 24 heures un revêtement brillant et adhérent qui est insoluble dans les solvants organiques.

*Exemple 9.* — En l'espace d'une heure, on verse par portions 20 parties en poids d'hexaméthylènediurée pulvérisée dans 400 parties en poids de diisocyanate d'hexaméthylène. On chauffe le diisocyanate d'hexaméthylène à 130 °C avant le début de la réaction. On dose l'hexaméthylènediurée de façon telle que la température de réaction ne dépasse pas 135 °C. Quand l'addition de la diurée est terminée, il ne s'est formé que de faibles quantités de polyurées difficilement solubles. On filtre la solution du polyisocyanate à structure de carbamylbiuret dans le diisocyanate d'hexaméthylène, on débarrasse de diisocyanate d'hexaméthylène libre à 0,2 mm la solution jaunâtre et enfin, on la débarrasse des dernières fractions de ce diisocyanate en la faisant bouillir à cinq reprises avec du cyclohexane. Le polyisocyanate limpide de couleur miel, à structure de carbamylbiuret, est bien fluide. Teneur en NCO : 18,1 %; rendement : 80 parties en poids. Sur un tétraisocyanate (de formule II) on calcule une teneur théorique en NCO de 19,2 %.

*Exemple 10.* — On chauffe 680 parties en poids de diisocyanate d'hexaméthylène à 98 °C. En agitant bien, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 3 heures, 5,4 parties en poids d'une solution aqueuse d'ammoniac à 25 %; en même temps, par une tubulure d'introduction de gaz, on introduit dans le réacteur 3,9 parties en poids de gaz ammo-

niac et de cette façon, on fait agir l'eau et l'ammoniac en quantités à peu près équivalentes sur le diisocyanate. Une fois l'addition d'eau et d'ammoniac terminée, on porte la température à 120 °C pendant 1 heure. On filtre la solution refroidie et on sépare environ 2 parties en poids de polyurées insolubles. On débarrasse de diisocyanate d'hexaméthylène libre, à 0,2 mm, la solution filtrée limpide. On obtient 160 parties en poids d'un mélange de polyisocyanates à structure de carbamylbiuret. Teneur en NCO : 17,8 %.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé de préparation de polyisocyanates à structure de carbamylbiuret, caractérisé par les points suivants, pris isolément ou en combinaisons diverses :

1° On fait réagir au moins 1,5 mole d'un diisocyanate sur 1 mole d'ammoniac, à température élevée au moins vers la fin de la réaction;

2° Au lieu d'ammoniac libre, on utilise des composés libérant de l'ammoniac;

3° En un premier stade, on fait réagir 1 mole de diisocyanate et 1 mole d'ammoniac à la température ambiante ou en dessous ou au-dessus de celle-ci, et ensuite, avec ou sans isolement du produit réactionnel formé, on fait réagir celui-ci sur au moins 2 moles de diisocyanate, à température élevée;

4° En un premier stade, on fait réagir  $m$  moles de diisocyanate ( $m = 2$  à 5) et  $m - 1$  moles d'ammoniac, et au deuxième stade, on fait réagir le produit sur au moins 1 mole de diisocyanate;

5° Au premier stade, on fait réagir 1 mole de diisocyanate et 2 moles d'ammoniac, et au deuxième stade, on fait réagir le produit sur au moins 3 moles de diisocyanate.

Société dite : **FARBENFABRIKEN BAYER**  
**AKTIENGESELLSCHAFT**

Par procuration :

**BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**